

①9. **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 32 255 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
D 06 N 3/14
C 09 D 175/04
B 32 B 5/24
D 04 B 21/14
B 05 C 11/04
A 41 D 31/00

⑳ Aktenzeichen: 101 32 255.0
㉔ Anmeldetag: 4. 7. 2001
㉕ Offenlegungstag: 23. 1. 2003

DE 101 32 255 A 1

⑦1 Anmelder:
Viktor Achter GmbH & Co KG, 41751 Viersen, DE

⑦4 Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑦2 Erfinder:
Hörsch, Werner, 41751 Viersen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

DE 199 47 869 A1
DE 198 56 412 A1
DE 197 50 186 A1
DE 32 04 038 A1
US 60 40 393 A
US 59 52 414 A
US 59 19 636 A
US 58 76 466 A
EP 08 79 145 B1
EP 08 26 620 B1

EP 06 51 090 B1
EP 05 84 511 B1

J.Nachthäuser u. K.Nachtkamp "Waterborne Polyurethanes" in: Advances in Urethan Science and Technology Bd. 10 (1987);
Kunststoffhandbuch Hanser Bd. 7 2. Aufl., S. 24-26;
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Aufl. (1992) Bd. A 20 S. 243-413;
Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. (1974) Bd. 7 S. 403-422;
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Aufl. Bd. A 19 S. 371-376;
J.Lösch, Fachwörterbuch Textil (1975) S. 104;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Kunstwildleder und ein Herstellungsverfahren hierfür

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kunstwildleders, ein durch dieses Verfahren erhältliches Kunstwildleder sowie die Verwendung des Kunstwildleders als Automobilbezug, Möbelstoff oder Oberbekleidung.

Das Verfahren umfaßt die Schritte:

(a) Schäumen einer Zusammensetzung, umfassend eine wässrige Polyurethan-Dispersion;

(b) Auftragen der geschäumten Zusammensetzung auf einen textilen Träger aus einem Garn;

(c) Koagulieren der Polyurethan-Dispersion;

(d) Trocknen und

(e) Auskondensieren,

wobei die geschäumte Zusammensetzung beim Auftragen Pigmente enthält.

Der textile Träger wird vorzugsweise mit Dispersionsfarben vorgefärbt.

DE 101 32 255 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kunstwildleders, ein, durch dieses Verfahren erhältliches Kunstwildleder sowie die Verwendung des Kunstwildleders als Automobilbezug, Möbelstoff oder Oberbekleidung.

[0002] Herkömmliche Kunstwildleder können durch Imprägnieren eines textilen Trägers mit einer Polyurethan-Lösung, Koagulieren des Polyurethans und anschließendem Velourisieren der Oberfläche erhalten werden. Hierbei wird allgemein die Größe kunstlederaufbauender Fasern auf das mikrofeine Denierniveau reduziert, um ein Kunstwildleder von hervorragendem Aussehen zu erhalten. Insbesondere bei mikrofeinen Denierfasern tritt jedoch das Problem auf, dass diese nach der Färbung nur eine unzureichende Licht- und Farbechtheit bereitstellen. Daher wurden in der Vergangenheit solche Kunstwildleder erst nach dem Koagulieren des Polyurethans mit Dispersionsfarben gefärbt. Auch diese Färbung ist jedoch in bezug auf die Licht- und Farbechtheit für viele Anwendungsbereiche, z. B. für Automobilbezüge, unzureichend. Es sind daher Versuche unternommen worden, die Farbentwicklungseigenschaften von Kunstwildledern weiter zu verbessern.

[0003] So beschreibt EP 0 651 090 B1 ein raulederartiges Kunstleder, dessen Substrat aus Faserbündeln aus feinen Fasern und mikrofeinen Fasern und einem elastomeren Polymer zusammengesetzt ist, wobei die feinen und mikrofeinen Fasern annäherungsweise gleichförmig über den Querschnitt der Faserbündel verteilt sind, die Faserbündel in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Fasern, die jedes Faserbündel aufbauen, das elastomere Polymer nicht enthalten, das Substrat an seiner Oberfläche einen Flor aus den Faserbündeln besitzt und gefärbt ist, wobei das Leder dadurch gekennzeichnet ist, dass die das Substrat aufbauenden Faserbündel aus feinen Fasern mit einer Feinheit von 0,02 bis 0,2 Denier und mikrofeinen Fasern mit einer Feinheit von nicht mehr als ein 1/5 der mittleren Feinheit der feinen Fasern und weniger als 0,02 Denier zusammengesetzt sind, wobei das Verhältnis zwischen der Anzahl feiner Fasern und der Anzahl der mikrofeinen Fasern im Bereich von 2 : 1 bis 2 : 3 liegt und das Verhältnis zwischen der Anzahl feiner Fasern und der Anzahl der mikrofeinen Fasern an der äußersten Oberfläche des Flors mindestens 3 : 1 beträgt. Wird ein so definiertes Faservlies mit einem elastomeren Polymer imprägniert und koaguliert und anschließend ein normales Färbeverfahren ausgeführt, so wird nach EP 0 651 090 B1 ein raulederartiges Kunstleder mit verbesserten Farbentwicklungseigenschaften erhalten.

[0004] Andererseits offenbart US 5 876 466 die Herstellung eines Kunstwildleders mit verbesserter Farbechtheit, bei dem ein mit Polyurethan imprägnierter Textilträger zunächst mit Schwefelfarbstoffen, Küpenfarbstoffen und Schwefelküpenfarbstoffen dispersionsgefärbt und anschließend mit 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon behandelt wird.

[0005] Vor diesem Hintergrund ist es die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, ein Kunstwildleder bereitzustellen, das gutes Aussehen und guten Griff besitzt und außerdem in Bezug auf Farb- und Farbechtheit hervorragend ist, sowie ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Leders bereitzustellen.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Kunstwildleders, umfassend die Schritte:

- (a) Schäumen einer Zusammensetzung umfassend eine wässrige Polyurethan-Dispersion;
- (b) Auftragen der geschäumten Zusammensetzung auf einem textilen Träger aus einem Garn;
- (c) Koagulieren der Polyurethan-Dispersion;
- (d) Trocknen; und
- (e) Auskondensieren,

wobei die geschäumte Zusammensetzung beim Auftragen Pigmente enthält.

[0007] Die Erfindung stellt auch ein Kunstleder bereit, das nach diesem Verfahren erhältlich ist.

[0008] Die erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethan-Dispersion ist nicht beschränkt, sofern sie eine Dispersion auf Wasserbasis ist, wobei der Begriff "Polyurethan" auch Polyurethan-Polyharnstoffe einschließt. Eine Übersicht über Polyurethan (PUR)-Dispersionen und deren Verfahren kann bei "Rosthauser u. Nachtkamp, Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology, Band 10, Seiten 121–162. (1987)" nachgelesen werden. Geeignete Dispersionen sind beispielsweise auch in "Kunststoffhandbuch", Band 7, 2. Auflage, Hanser, S. 24 bis 26 beschrieben. Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendeten Polyurethan-Dispersionen um nachvernetzbar Polyurethan-Dispersionen.

[0009] Aufbaukomponenten der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen können sein:

1. Organische Di- und/oder Polyisocyanate, wie beispielsweise Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methyl-pentamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (THDI), Dodecanmethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat = IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (®Desmodur W), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. Gemische der Isomeren, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2)-p-Xylylen-diisocyanat und $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diisocyanat (TMXDI) sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Zwecks Modifizierung können auch geringe Mengen an Trimerisaten, Urethanen, Biureten, Allophanaten oder Uretidionen der genannten Diisocyanate mitverwendet werden. Besonders bevorzugt sind MDI Desmodur W, HDI und/oder IPDI.

2. Polyhydroxylverbindungen, die pro Molekül 1 bis 8, vorzugsweise 1,7 bis 3,5 Hydroxylgruppen aufweisen und ein (mittleres) Molekulargewicht von bis zu 16.000, vorzugsweise bis zu 4.000, aufweisen. Dabei kommen sowohl definierte niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen, wie z. B. Ethylenglykol 1,2-, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butadiol, 1,6-Hexadiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Umsetzungsprodukt aus 1 Hydrazin + 2 Propylenglykol als auch oligomere bzw. polymere Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von

350–10 000, vorzugsweise 840 bis 3000 in Betracht.

Höhermolekulare Hydroxylverbindungen umfassen die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Hydroxypolyester, Hydroxypolyether, Hydroxypolythioether, Hydroxypolyacetate, Hydroxypolycarbonate und/oder Hydroxypolyesteramide, vorzugsweise solche mit mittleren Molekulargewichten von 350 bis 4000, besonders bevorzugt solche mit mittleren Molekulargewichten von 840 bis 3000. Hydroxypolycarbonate und/oder Hydroxypolyether sind besonders bevorzugt. Damit ist es möglich, besondere hydrolysestabile Koagulate herzustellen.

3a) Ionische bzw. potentiell ionische Hydrophilierungsmittel, die über eine Säuregruppe und/oder in Salzform vorliegende Säuregruppe sowie über mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe, z. B. OH- oder NH₂-Gruppe, verfügen. Beispiele hierfür sind das Na-Salz der Ethylendiamin- β -ethyl-sulfonsäure (AAS-Salzlösung), Dimethylolpropionsäure(n) (DMPS), Dimethylolbuttersäure, Na-Sulfonatgruppen aufweisende aliphatische Diole gemäß der DE-A-24 46 440, Hydroxypivalinsäure oder Addukte aus 1 Mol Diamin, vorzugsweise Isophorondiamin, und 1 Mol einer α,β -ungesättigten Carbonsäure, vorzugsweise Acrylsäure (siehe Deutsche Patentanmeldung 197 50 186.9). Bevorzugt sind Carboxylat und/oder Carboxylgruppen enthaltende Hydrophilierungsmittel des letztgenannten Typs oder der Dimethylolpropionsäure.

3b) Nichtionische Hydrophilierungsmittel in Form von mono- und/oder difunktionellen Polyethylenoxid- bzw. Polyethylenpropylenoxidalkoholen mit Molekulargewichten von 300 bis 5000. Besonders bevorzugt sind auf n-Butanol basierende monohydroxyfunktionelle Ethylenoxid/Propylenoxidpolyether mit 35 bis 85 Gew.-% Ethylenoxid-einheiten und einem Molekulargewicht von 900 bis 2500. Bevorzugt ist ein Gehalt an mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 6 Gew.-% nichtionischer Hydrophilierungsmittel.

4. Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen, wie z. B. Oxime (Aceton-, Butanon- oder Cyclohexanonoxim), sekundäre Amine (Diisopropylamin, Dicyclohexylamin), NH-acide Heterocyclen (3,5-Dimethylpyrazol, Imidazol, 1,2,4-Triazol), CH-acide Ester (Malonsäure-C₁-C₄-alkylester, Acetessigester) oder Lactame (ϵ -Caprolactam). Besonders bevorzugt sind Butanonoxim, Diisopropylamin und 1,2,4-Triazol.

5. Polyamine als eingebaute Kettenverlängerer, um dem Polymerrückgrat der nachvernetzbaaren Dispersionen spezielle Eigenschaften zu verleihen. Hierunter fallen z. B. die unter 6. abgehandelten Polyamine. Ebenfalls als eingebaute Kettenverlängerer geeignet sind die unter 3a) genannten diaminofunktionellen Hydrophilierungsmittel. Besonders bevorzugt sind Ethylendiamin, IPDA und H₁₂MDA.

6. Polyaminvernetzer für die Nachvernetzung unter Wärmeeinwirkung. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um aliphatische oder cycloaliphatische Diamine, obwohl gegebenenfalls auch tri- oder höherfunktionelle Polyamine zur Erzielung spezieller Eigenschaften mitverwendet werden können. Prinzipiell ist es auch möglich, Polyamine mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, z. B. OH-Gruppen, einzusetzen. Die Polyaminvernetzer, die bei normalen bis gering erhöhten Umgebungstemperaturen, z. B. 20 bis 60°C, nicht in das Polymergerüst eingebaut werden, können entweder sofort bei Herstellung der reaktiven Dispersionen oder zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt hinzugegeben werden. Beispiele geeigneter aliphatische Polyamine sind Ethylendiamin, Propylendiamin-1,2 und -1,3, Tetramethylendiamin-1,4, Hexamethylendiamin-1,6, das Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin und Bis-(β -aminoethyl)-amin (Diethylentriamin).

[0010] Die oben aufgelisteten Aufbaukomponenten liegen in den reaktiven Dispersionen in folgenden Vorzugsbereichen, wobei die Addition aller 6 Komponenten 100 Gew.-% Feststoffgehalt einer Dispersion ergibt, vor:

1) Polyisocyanate	9,0 bis 30,0 Gew.-%
besonders bevorzugt	13,0 bis 20,0 Gew.-%
2) Polyhydroxylverbindungen	40,0 bis 85,0 Gew.-%
besonders bevorzugt	55,0 bis 75,0 Gew.-%
3a) ionisches Hydrophilierungsmittel	0,0 bis 5,0 Gew.-%
besonders bevorzugt	2,5 bis 4,0 Gew.-%
3b) nichtionisches Hydrophilierungsmittel	0,0 bis 17,0 Gew.-%
besonders bevorzugt	6,0 bis 12,0 Gew.-%
4) Blockierungsmittel	0,0 bis 5,0 Gew.-%
bevorzugt	1,5 bis 4,0 Gew.-%
5) Kettenverlängerndes Polyamin	0 bis 5,0 Gew.-%
besonders bevorzugt	0 bis 1,5 Gew.-%
6) Polyamin-Vernetzer	0 bis 6,0 Gew.-%
besonders bevorzugt	2,0 bis 4,0 Gew.-%

[0011] Der Feststoffgehalt der verwendeten PUR-Dispersion beträgt vorzugsweise mindestens 40 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.% und insbesondere mindestens 65 Gew.%.

[0012] Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete PUR-Dispersionen sind in DE 198 56 412 A1 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete PUR-Dispersionen schließen Tubicoat PU80 (Hersteller/Lieferant: CHT R. Beilich GmbH, Tübingen) und Witcobond W-293 (67% Feststoffgehalt) ein.

[0013] Die Zusammensetzung umfassend die PUR-Dispersion enthält weiterhin beim Auftragen auf den textilen Träger erfindungsgemäß Pigmente, wobei die Pigmente sowohl vor wie auch nach dem Schäumen hinzugefügt werden können, vorzugsweise vor dem Schäumen. Erfindungsgemäß verwendbare Pigmente sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ausgabe, 1992, Band A20, Seiten 243 bis 413 beschrieben. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Pigmenten kann es sich um anorganische oder organische Pigmente handeln, vorzugsweise organische Pigmente. Die Lichtechtheit der verwendeten Pigmente ist vorzugsweise möglichst hoch und liegt bevorzugt im Bereich der Lichtechtheit der Pigmente Bezaprint, z. B. Bezaprint Gelb RR, Bezaprint Grün B, Bezaprint Rosa BW, Bezaprint Braun TT, Be-

zaprint Violet FB, Bezaprint Rot KGC und Bezaprint Blau B2G (jeweils erhältlich von Bezema AG, Monlingen, Schweiz), die erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden. Die Lichtechtheiten weisen vorzugsweise Werte von mindestens 6, besonders bevorzugt mindestens 7 auf (Blaumaßstab; 1 g/kg; siehe DIN 75 202). Die verwendete Menge an Pigmenten hängt von der beabsichtigten Farbtiefe ab und ist nicht besonders beschränkt. Vorzugsweise wird das Pigment in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% in bezug auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung verwendet, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0014] Die erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzung enthält weiterhin vorzugsweise ein oder mehrere Substanzen, die in der Regel bei Temperaturerhöhung eine gleichförmige Koagulation des Polyurethans gewährleisten. Diese Substanz, der Koagulant, ist in der Regel ein Salz oder eine Säure, die eine Koagulation des Polyurethans unter bestimmten Bedingungen wie z. B. einer bestimmten Temperatur bewirken, z. B. Ammoniumsalze organischer Säuren, wie z. B. Tubicoat-Koagulant AE 24% (erhältlich von CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen). Diese Substanzen umfassen aber auch eine säuregenerierende Chemikalie, d. h. eine Substanz, die bei Raumtemperatur keine Säure ist, aber nach Erwärmen zu einer Säure wird. Spezifische Beispiele für solche Verbindungen schließen Ethylenglykoldiacetat, Ethylenglykolformiat, Diethylenglykolformiat, Triethylcitrat, Monostearylcitrat und einen unter dem Handelsnamen Hipochem AG-45 von Highpoint Chemical Corporation erhältlichen organischen Säureester ein. Der Koagulant ist vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% in bezug auf den Feststoffgehalt der Polyurethan-Dispersion in der Zusammensetzung enthalten.

[0015] Weiterhin kann die erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzung ein Tensid enthalten, das bei Erwärmung eine geringere Wasserlöslichkeit als bei Raumtemperatur aufweist. Ein solches Tensid bindet an das Polyurethanlatex bei der Gelierung und erleichtert die gleichförmige Koagulation des Latex über die gesamte Auftragsfläche des Textilträgers. Spezifische Tenside, die diesen Anforderungen genügen, schließen Polyethylenoxide, Poly(ethylen/propylen)oxide, Polythioether, Polyacetale, Polyvinylalkylether, Organopolysiloxane, polyalkoxylierte Amine und Derivate dieser Verbindungen ein, wobei polyalkoxylierte Amine, erhältlich von Clariant unter dem Handelsnamen Catafix U[®], bevorzugt sind.

[0016] Erfindungsgemäß können die Substanzen zur Koagulation und die entsprechenden Verfahrensschritte zur Koagulation verwendet werden, wie sie in US 5 916 636, US 5 968 597, US 5 952 413 und US 6 040 393 beschrieben werden.

[0017] Die erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzung enthält weiterhin vorzugsweise ein Schaummittel, in der Regel ein Tensid, vorzugsweise ein nicht-ionisches, wie z. B. Alkylaminoxid, oder anionisches Tensid, wie z. B. Ammoniumstearat, z. B. den Schäumer Tubicoat AOS von CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen. Die Menge des verwendeten Schaummittels wird so gewählt, dass ein Schaum bereitgestellt werden kann, der auch nach dem Auftragen auf den textilen Träger bis vorzugsweise zum Koagulieren stabil bleibt. Die Menge beträgt in der Regel 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% in bezug auf den Feststoffgehalt der Polyurethan-Dispersion.

[0018] Zudem kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung Schaumstabilisatoren enthalten. Als Schaumstabilisatoren (B) können bekannte Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise wasserlösliche Fettsäureamide, Kohlenwasserstoffsulfonate oder seifenartige Verbindungen (Fettsäuresalze), beispielsweise solche, worin der lipophile Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthält; insbesondere Alkansulfonate mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Kohlenwasserstoffrest, Alkylbenzosulfonate mit 14 bis 24 Kohlenstoffatomen im gesamten Kohlenwasserstoffrest, oder Fettsäureamide oder seifenartige Fettsäuresalze von Fettsäuren mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen. Die wasserlöslichen Fettsäureamide sind vorzugsweise Fettsäureamide von Mono- oder Di-(C₂₋₃-alkanol)-aminen. Die seifenartigen Fettsäuresalze können beispielsweise Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder unsubstituierte Ammoniumsalze sein. Als Fettsäuren kommen im allgemeinen bekannte Verbindungen in Betracht, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Ricinolsäure, Behensäure oder Arachidinsäure, oder noch technische Fettsäuren, z. B. Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Sojafettsäure oder technische Ölsäure, sowie deren Hydrierungsprodukte. Besonders bevorzugt sind unsubstituierte Ammoniumsalze von höheren gesättigten Fettsäuren, insbesondere von solchen mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen, vornehmlich der Stearinsäure und der hydrierten Talgfettsäure. Die Schaumstabilisatoren sind zweckmäßig solche, die sich weder unter Verschäumungsbedingungen noch unter Applikationsbedingungen zersetzen. Als Ammoniumsalze kommen zweckmäßig solche in Betracht, deren Zersetzungstemperatur $\geq 90^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ist. Die schwächer-anionischen Stabilisatoren (B₁), vornehmlich die carbonsauren Salze oder die Amide, können gewünschtenfalls mit stärker-anionischen Tensiden (B₂) kombiniert werden, insbesondere mit den oben genannten Sulfonaten oder vorzugsweise mit Fettalkoholsulfaten, vorteilhaft in Form ihrer Salze (Alkalimetall- oder Ammoniumsalze wie oben genannt), z. B. im Gewichtsverhältnis (B₁)/(B₂) im Bereich von 95/5 bis 50/50, vorteilhaft 85/15 bis 65/35.

[0019] Die erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzung enthält ferner vorzugsweise Weichmacher, Verdicker, Fixierer, Emulgatoren, Flammenschutzmittel und/oder Lichtschutzmittel.

[0020] Als Weichmacher können die als "Plasticizers" in A. K. Doolittle, "The Technology of Solvents and Plasticizers", J. Wiley & Sons Ltd., aufgeführten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise werden polymere Weichmacher verwendet, z. B. Tubicoat MV (erhältlich von CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen). Die Menge an Weichmacher ist vorzugsweise möglichst gering, da so eine gute Abriebfestigkeit des Endproduktes gewährleistet wird. Vorzugsweise wird der Weichmacher in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% in bezug auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, verwendet.

[0021] Als Verdicker eignen sich übliche Verdickungsmittel wie Polyacrylsäuren, Polyvinylpyrrolidone oder Cellulosederivate wie Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, z. B. Tubicoat HEC (erhältlich von CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen).

[0022] Als Fixierer können erfindungsgemäß bevorzugt ein Aminoplast- oder Phenolharz verwendet werden. Geeignete Aminoplast- oder Phenolharze sind die allgemein bekannten handelsüblichen Produkte (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 7, 4. Auflage, 1974, Seiten 403 bis 422 und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A19, 5. Auflage, 1991, Seiten 371 bis 384).

[0023] Bevorzugt sind die Melamin-Formaldehyd-Harze, wobei bis 20 mol-% des Melamins durch äquivalente Mengen Harnstoff ersetzt sein können. Bevorzugt ist methyliertes Melamin, z. B. Bi-, Tri- und/oder Tetramethylolmelamin.

[0024] Die Melamin-Formaldehyd-Harze werden üblicherweise in Pulverform oder in Form ihrer konzentrierten wässrigen Lösungen eingesetzt, deren Feststoffgehalt 40 bis 70 Gew.-% betragen. So kann z. B. Tubicoat Fixierer HT (erhältlich von CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen) verwendet werden.

[0025] Die erfindungsgemäße verwendete Zusammensetzung kann als Emulgatoren beispielsweise Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Dialkylsulfosuccinate, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenacylester Alkylarylpolyglykolether wie z. B. Tubicoat Emulgator HF (erhältlich von CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen) oder Fettsäuresalze in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze enthalten.

[0026] Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Antimontrioxid Sb_2O_3 , Antimonpentoxid Sb_2O_5 , Aluminiumoxidhydrat $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Zinkborat $Zn(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$ bzw. $2ZnO \cdot (B_2O_3)_3 \cdot (H_2O)_{3,5}$, Ammonium-ortho- bzw. -polyphosphat $NH_4H_2PO_4$ bzw. $(NH_4PO_3)_n$ sowie Chlorparaffine.

[0027] Besonders bevorzugt sind die Phosphonsäure-Ester, insbesondere 5-Ethyl-2-Methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methylphosphonat-P-oxid und Bis(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methylmethylphosphonat-P,P'-dioxid.

[0028] Lichtschutzmittel wie Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) Sebazat und Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl Sebazat, UV-Absorber, und sterisch gehinderte Phenole können weiterhin in der erfindungsgemäß verwendeten Zusammensetzung enthalten sein.

[0029] Der erfindungsgemäße verwendete textile Träger aus einem Garn ist nicht besonders beschränkt. Besonders bevorzugt sind feinfilamentige Garne, die vorzugsweise eine durchschnittliche Feinheit der Einzelfilamente von 0,5 Denier oder weniger, vorzugsweise 0,01 bis 0,4 Denier, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,25 Denier auf. Besonders bevorzugt sind textile Träger aus Mikrosplitgarn, wobei die Mikrofasern vorzugsweise die oben angegebenen Feinheiten aufweisen. Die Mikrofasern werden z. B. wie folgt hergestellt. Zunächst wird eine Mehrkomponentenfaser aus mindestens zwei Polymeren durch ein Verfahren gebildet, bei dem die mindestens zwei Polymere mit einer geringen Kompatibilität und Löslichkeit zueinander gemischt und geschmolzen werden und dann diese geschmolzene Mischung gesponnen wird; oder durch ein Verfahren, bei dem mindestens zwei Polymere ohne Kompatibilität oder Löslichkeit in Bezug aufeinander jeweils geschmolzen und dann in der Nähe einer Spinn Düse vereint und gesponnen werden. In der so erhaltenen Mehrkomponentenfaser bildet zumindest ein Polymer eine dispergierte Phase ("Inselkomponente", d. h. die Mikrofaserkomponente), und das andere Polymer bildet die Phase des Dispergiemediums ("Seekomponente"). Die Mikrofasern ("Inseln") können aus Polyester wie Polyethylenterephthalat, 6- oder 6,6-Polyamid Baumwolle, Baumwolle/Polyester-Mischungen Wolle, Ramie oder Lycra bestehen, während die "See" bzw. der Fasermantel aus einer Polystyrol-, Styrolcopolymer-, Polyethylen-, Ethylenpropylencopolymer, Natriumsulfisophthalsäure copolymerisierter Polyestermatrix oder Mischung hiervon vorliegen kann. Die Filamente können die folgenden Charakteristika besitzen: 1,4 bis 10 Denier, vorzugsweise 3,4 bis 3,8; Länge 40 bis 60 mm, Streckverhältnis 2 : 1 bis 5 : 1; 4 bis 15 Kräuselungen pro cm. Ferner können die Filamente 4 bis 15 Gewichtsteile Mikrofasern, 20 bis 50 Gewichtsteile Matrix und ggf. etwa 3 Gewichtsteile Polyethylenglykol enthalten, wobei dieses in der Matrix enthalten ist. Die Filamente werden in der Regel zu einem Filz verarbeitet, der anschließend einer Nadelung unterworfen wird, um einen Nadelfilz mit einer Dichte von 0,15 bis 0,35 g/cm³ zu erhalten. Der Nadelfilz wird dann in ein Splittungsbad getaucht, z. B. eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol, einen halogenierten Kohlenwasserstoff oder eine 3%ige NaOH-Lösung, in Abhängigkeit von der Natur der "See"-Komponente. Das erhaltene Produkt wird getrocknet und stellt ein Beispiel für einen erfindungsgemäß verwendeten textilen Träger dar.

[0030] Der textile Träger aus Garn kann ein gewebter Stoff, ein Vliesstoff, oder ein Gewirke sein, wobei Letzteres bevorzugt ist. Bevorzugte textile Träger schließen die in EP 0 584 511 B1 und EP 0 651 090 B1 beschriebenen Textilstoffe ein.

[0031] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, nicht den rohweißen textilen Träger in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu benutzen, sondern den textilen Träger mit Dispersionsfarbstoffen vorzufärben. Hierbei werden vorzugsweise Dispersionsfarbstoffe für heißlichtechte Textilien im Automobilbereich eingesetzt, besonders bevorzugt die von Ciba hergestellten Farbstoffe der Marke Terasil H[®] wie auch die Farbstoffe der Fa. Dohmen der Marke Dorospers[®]. Die Lichtechtheit der verwendeten Dispersionsfarbstoffe liegt vorzugsweise im Bereich dieser Markenfarbstoffe. Die Dispersionsfarbe wird in Abhängigkeit von den verwendeten Pigmenten gewählt, wobei der Farbabstand zwischen Dispersionsfarbstoff und Pigment vorzugsweise gering ist bzw. Dispersionsfarbstoff und Pigment besonders bevorzugt den gleichen Farbton aufweisen. So wird bei z. B. Rotfärbung sowohl der Dispersionsfarbstoff wie auch das Pigment rot sein. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil so vermeiden wird, dass bei lokalem Abrieb der Polyurethanschicht ein weißer Untergrund aus textilem Träger zum Vorschein kommt. Der Dispersionsfarbstoff wird hierbei vorzugsweise in einer Konzentration verwendet, dass die Farbtiefe der Dispersionsfärbung geringer ist als die Farbtiefe der Pigmentfärbung. So ist es ausreichend und im Hinblick auf die hohen Kosten der Faserfärbung bevorzugt, zur Herstellung eines z. B. schwarzen Kunstwildleders den textilen Träger z. B. grau vorzufärben.

[0032] Im folgenden werden die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens im Detail beschrieben.

[0033] Die Zusammensetzung umfassend die Polyurethan-Dispersion und wahlweise die Pigmente wird zunächst geschäumt. Hierzu kann die Zusammensetzung mechanisch aufgeschäumt werden. Dies kann in einem Schaummixgerät unter Eintrag hoher Schwerkraften erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in einem Schaumgenerator durch Einblasen von Druckluft aufzuschäumen. Vorzugweise wird ein Storkmixer bzw. ein Schaumprozessor, z. B. der Stork FP3 Schaumprozessor verwendet. Das Schäumen wird derart durchgeführt, dass die erhaltene Schaumdichte vorzugsweise 250 bis 600 g/l, besonders bevorzugt 300 bis 500 g/l beträgt.

[0034] Die geschäumte Zusammensetzung wird dann mit üblichen Beschichtungseinrichtungen, beispielsweise einem Rakel, z. B. einem Streichrakel, Walzen oder anderen Schaumauftragungsgeräten, auf den Träger aufgetragen. Bevorzugt werden Rakelsysteme, beispielsweise solche, wie sie in EP 0 879 145 B1 oder EP 0 828 610 B1 beschrieben werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines geschlossenen Rakelsystems, vorzugsweise mit einem auswechselbaren Rakel, z. B. der Stork Rotary Screen Coating Unit CFT. Die Auftragung kann ein- oder beidseitig erfolgen. Die Auftragsmenge wird so gewählt, dass die Gewichtszunahme nach dem Auskondensieren mindestens 20%, vorzugsweise 30 bis 40% in bezug auf den textilen Träger beträgt, z. B. 33%. Die Auftragsmenge pro m² kann über den Druck im

geschlossenen Rakelsystem oder durch die Meshzahl der Schablone beeinflusst werden. Das Nass-Auftragsgewicht entspricht vorzugsweise dem Gewicht des textilen Trägers. Die Schaumzerfallgeschwindigkeit auf dem Träger ist abhängig von Art und Menge des Schaummittels. Vorzugsweise zerfällt der Schaum in der Zeit zwischen Auftrag und Dampfkogulierung vollständig, wobei die Zeit von der Wegstrecke in der Anlage und der Verfahrensgeschwindigkeit abhängt.

[0035] Die Art, wie das Koagulieren bewirkt wird, hängt maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung der erfindungsgemäß verwendeten Dispersion ab und insbesondere von der Art des Koagulant, sofern vorhanden. Die Koagulation kann z. B. durch Verdampfungs-koagulation oder Salz-, Säure- oder Elektrolyt-Koagulation erfolgen. In der Regel wird die Koagulation durch eine Temperaturerhöhung bewirkt. So kann das Verbundmaterial aus textilem Träger und Schaum einem kurzen Heizdampfstoß unterworfen werden, z. B. bei 100 bis 110°C über 1 bis 10 Sekunden. Dies ist insbesondere bei Verwendung von verwendeten Ammoniumsalzen organischer Säuren als Koagulant bevorzugt. Werden andererseits die oben beschriebenen säuregenerierenden Chemikalien als Koagulant verwendet, so erfolgt das Koagulieren vorzugsweise in der in US 5 916 636, US 5 968 597, US 5 952 413 bzw. US 6 040 393 beschriebenen Weise.

[0036] Nach dem Koagulieren erfolgt die Trocknung bei einer Temperatur unterhalb der Vernetzungstemperatur, vorzugsweise unter 140°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 100°C. Die Trocknung kann in einem konventionellen Trockner erfolgen. Bevorzugt ist jedoch eine Trocknung in einem Mikrowellen (HF)-Trockner, da so die Verdampfung nicht über die Oberfläche abläuft, sondern gleichmäßig durch das gesamte Verbundmaterial, was der Filmbildung an der Oberfläche entgegenwirkt.

[0037] Das entstehende Koagulat ist vorzugsweise so widerstandsfähig, dass der Ausfällungsvorgang nach der Applikation im Verseifungs- und Splittingbad (3% NaOH) bei Mikrofasern durchgeführt werden kann, wobei ein vorhandener Polyesteranteil verseift und herausgelöst werden kann. Dies führt zu besonders grifflig angenehmen und weichen Flächengebilden.

[0038] Die so behandelten textilen Träger können vor dem Auskondensieren oberflächenbehandelt werden, z. B. durch Schleifen oder Rauhen. Besonders bevorzugt ist eine mechanische Behandlung in einem Tumbler, entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich, da diese die Griff- und Oberflächeneigenschaften erheblich verbessern können.

[0039] Das Auskondensieren wird in einem Temperaturbereich überhalb der Vernetzungstemperatur, vorzugsweise bei 140 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 165 bis 175°C durchgeführt, wobei die Kontaktzeit so gewählt wird, dass sichergestellt ist, dass die PU-Komponente ausreichend kondensiert ist.

[0040] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, das Auskondensieren unter mechanischer Beanspruchung durchzuführen, z. B. in einem Tumbler.

[0041] Nach dem Auskondensieren kann das erhaltene Kunstwildleder nachbehandelt werden, wobei die Art der Nachbehandlung von dem gewünschten Oberflächenbild abhängt. Bei einer Pfirsichhaut ähnlichen Oberfläche, d. h. sehr dichtem, aber kurzem Pol, wird ein Schleifprozeß durchgeführt, während bei dem Wunsch nach etwas längerem Pol ein Rauhprozeß nachgeschaltet wird.

[0042] Im Anschluß kann dann noch ein Endspannen auf eine definierte Breite erfolgen.

[0043] Erfindungsgemäß wird auch ein Kunstwildleder bereitgestellt, dass nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich ist, sowie die Verwendung dieses Kunstwildleders als Automobilbezug, Möbelstoff oder Oberbekleidung.

Beispiel

Ausgangsmaterial: 3 schienige Kettstuhlwerkware
Legeschiene 1: 7,1 Gew.-% 33f 16T616 Trevira (33 dtex in 16 Einzeltitern, Typ 616, geliefert von Fa. Michalke)
Legeschiene 2: 84,7 Gew.-%, 160f 64 X 12 text. Marubeni (Hamburg) (160 dtex in 64 Einzeltitern, von der jede nochmals in 12 Einzeltitern durch Nachbehandlung zerlegt werden kann, entsprechend einem Einzeltiter von 0,208 dtex)
Legeschiene 3: 8,2 Gew.-%, wie Legeschiene 1 alle Garne rohweiß.

Ausrüstungsweg

1. 1 X Vorräuen über 7 Tamboure,
2. 1 X Rauhen und Scheren,
3. Färben mit ausgesuchten Dispersionsfarbstoffen nach Rezeptur,
4. Trocknen.

[0044] Der textile Träger ist dann fertig für die Beschichtung (Flächengewicht 300 g/m²).

[0045] Durch Mischen der folgenden Komponenten wurde dann eine Zusammensetzung zum Auftragen hergestellt (alle Angaben beziehen sich auf Volumenteile).

Tubicoat Verdicker HEC	1 Teil
Tubicoat PU 80	744 Teile
Tubicoat Weichmacher MV	100 Teile
Tubicoat Schäumer AOS	50 Teile
Tubicoat Fixierer HT	20 Teile
Tubicoat Koagulant 24% AE	35 Teile
Tubicoat Emulgator HF	20 Teile
Tinuvin (Ciba) B 75	20 Teile (Spezielles Lichtschutz-Mittel für Polymere)
Ammoniak	3 Teile
Pigmentzubereitung	7 Teile
	1000 Teile

[0046] Die Produkte der Reihe "Tubicoat" sind jeweils bei CHT R. Beilich GmbH, Tübingen, Deutschland, erhältlich.

[0047] Die folgenden Pigmente werden abhängig von der beabsichtigten Farbtonung eingesetzt:

Bezaprint Gelb RR

Bezaprint Grün B

Bezaprint Rosa BW

Bezaprint Braun TT

Bezaprint Violett FB

Bezaprint Blau B2G

5

[0048] Die Lieferanschrift für Bezaprint Pigmente ist:

Fa. Bezema AG, CH-9462 Montlingen

10

[0049] Diese farblich (mit hochlichtechten Pigmenten) angepasste Beschichtungsflotte wird einem Stork FP 3 Schaumprozessor zugeführt und in diesem ein instabiler Schaum mit einem Raumgewicht von ca. 400 g/l hergestellt, welcher direkt dem geschlossenen Rakelsystem der Stork Rotary Screen Coating Unit CFT zugeführt wird.

[0050] Bei einem Druck im geschlossenen Rakelsystem von 2 bar und einer Meshzahl der Schablone von 40 wurde ein Gesamtflächengewicht (textiler Träger + Beschichtung) von 400 bis 410 g/m² erhalten.

15

[0051] Nach Auftrag der Beschichtung durchläuft die Ware einen sehr kurzen, aber intensiven Dämpfer (ca. 4 sec. 102°C), wobei die spontane Koagulation ausgelöst wird. Nach der Koagulation durch die Schockdämpfung wird die Ware bei einer Temperatur unterhalb der Vernetzungstemperatur von 140°C bei 90°C vorgetrocknet und abgelegt.

[0052] Das Auskondensieren der vorgetrockneten Beschichtung erfolgt in einem HT Tumbler (in diesem Fall der Fa. Thies Coesfeld) unter Druck bei ca. 6% Feuchtigkeit und 140°C und einer Umlaufgeschwindigkeit von 600 m/min und einer Dauer von 30 min.

20

[0053] Danach ist die eigentliche Beschichtung abgeschlossen.

[0054] Die Art der nachgeschalteten Oberflächenbehandlung ist abhängig vom gewünschten Oberflächenbild. Bei einer Pfirsichhaut ähnlichen Oberfläche, d. h. sehr dichtem aber kurzem Pol, wird ein Schleifprozess durchgeführt, während bei dem Wunsch nach etwas längerem Pol ein Rauprozess nachgeschaltet wird. Letzter Arbeitsgang ist das Endspannen auf definierte Breite.

25

Ergebnisse der Belichtungsprüfungen (Fakra, DIN 75 202)

Belichtung des vorgefärbten textilen Trägers:

30

1 X Fakra Note 5-6 (Blaumaßstab)

3 X Fakra Note 2-3 (Graumaßstab)

Belichtung des Endprodukts:

1 X Fakra Note 7 (Blaumaßstab)

35

3 X Fakra Note 3-4 (Graumaßstab).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kunstwildleders, umfassend die Schritte:

40

(a) Schäumen einer Zusammensetzung umfassend eine wässrige Polyurethan-Dispersion;

(b) Auftragen der geschäumten Zusammensetzung auf einen textilen Träger aus einem Garn;

(c) Koagulieren der geschäumten Polyurethan-Dispersion;

(d) Trocknen; und

(e) Auskondensieren,

45

wobei die geschäumte Zusammensetzung beim Auftragen Pigmente enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% in bezug auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorliegen.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen Koagulanten enthält.

50

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Koagulant eine Säure oder eine säuregenerierende Chemikalie ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein Schaummittel enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Garn eine Feinheit von 0,01 bis 0,40 Denier aufweist.

55

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Garn ein Mikrosplitgarn ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern des Garns aus Polyester bestehen.

60

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Garn vor dem Auftragen der geschäumten Zusammensetzung mit Dispersionsfarbstoffen vorgefärbt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Zusammensetzung enthaltene Pigment und die Dispersionsfarbe den gleichen Farbton aufweisen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbtiefe der Färbung des Garns durch den Dispersionsfarbstoff geringer ist als die Färbung durch die pigmenthaltige Zusammensetzung.

65

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schäumen derart durchgeführt wird, dass eine Schaumdichte von 250 bis 600 g/l erhalten wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragen der geschäumten Zusammensetzung mit einem geschlossenen Rakelsystem erfolgt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in einer solchen Menge aufgetragen wird, dass das Flächengewicht sich gegenüber dem textilen Träger um 20 bis 40% erhöht.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung durch Mikrowellen erfolgt.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das beschichtete Garn vor oder bei dem Auskondensieren mechanisch beansprucht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Beanspruchung während des Auskondensierens durch ein Tumble-Verfahren erfolgt.
18. Kunstwildleder, erhältlich nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
19. Verwendung des Kunstwildleders nach Anspruch 18 als Automobilbezug, Möbelstoff oder Oberbekleidung.